

An abridged English translation

JP, B, 55-33811

(11) Publication number: JP, B, 55-33811

(43) Date of publication of application: September 3, 1980

(21) Application number: 52-26238

(22) Date of filing: March 9, 1977

JP, A, 53-114898

(43) October 6, 1978

(71) Applicant: Shikibo Ltd.

(72) Inventors(s): Masaru Sasaki et al.

(54) Method of preparing resin for drier canvas processing

[Claim]

Claim 1

A method of preparing a resin for drier canvas processing, comprising the steps of:

reacting an uncured epoxy resin containing an aromatic group and a hydroxyl group with multivalent isocyanate of an amount not less than the equivalent to the hydroxyl group, and

reacting the resultant reaction product with polyether polyol.

⑫特許公報(B2) 昭55-33811

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)9月3日

C 08 G 18/58

7016-4J

D 06 M 15/52

7107-4L

発明の数 1

D 21 F 7/00

7152-4L

(全7頁)

1

2

⑯ドライヤーカンバス処理用樹脂の製造方法

⑰特 願 昭 52-26238

⑱出 願 昭 52(1977)3月9日

公 開 昭 53-114898

⑲昭 53(1978)10月6日

⑳発 明 者 佐々木大

大阪市都島区毛馬町2丁目2-9

㉑発 明 者 笹野鉄夫

池田市伏尾町103

㉒発 明 者 小室昌也

高槻市明野町1の6

㉓出 願 人 敷島紡績株式会社

大阪市東区備後町3丁目35番地

㉔代 理 人 弁理士 酒井正美

㉕引用文献

特 公 昭 46-18503(JP,B1)

㉖特許請求の範囲

1 芳香環及び水酸基を含む未硬化のエポキシ樹脂に、その水酸基に対して当量以上の多価イソシアネートを反応させ、得られた反応生成物にポリエーテルポリオールを反応させることを特徴とする、ドライヤーカンバス処理用樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

この発明は、ドライヤーカンバス処理用樹脂の製造方法、とくに製紙の際に用いられるドライヤーカンバス処理用樹脂の製造方法に関するものである。

製紙工業では、紙を抄くために、ドライヤーカンバスが用いられる。ドライヤーカンバスは、合成繊維または天然繊維からなるカンバスを、エンドレスベルト状に走行させるようにしたものである。ドライヤーカンバスとして、布をそのまま用いると、走行中に幅が縮み、蛇行して目ずれを起し、または早く摩耗することになる。そこで、カンバスの寸法安定性、走行安定性および耐摩耗性

を向上させるために、カンバスに樹脂加工を施すことが行われる。

この場合、加工用樹脂として今まで芳香環を含むエポキシ樹脂が用いられて来た。芳香環を含む

5 エポキシ樹脂は、水に溶解しないので、樹脂加工にあたっては、これを有機溶媒に溶かして用いる必要があつた。ところが、有機溶媒を用いると、刺激臭の発生、皮ふに付着した場合の炎症等、衛生上の問題が多く、また使用後の溶媒の廃棄方法10 によつては、公害を起すおそれがあつた。

そこで、芳香環を含むエポキシ樹脂を、エマルジョンの形で用いることが試みられた。しかし、この場合のエマルジョンは、可使時間が短く、固形分を5~20%含むものでは、2~3日で樹脂が沈降するという欠点があつた。

さらに、芳香環を含まない水溶性のエポキシ樹脂を、水溶液の形で用いることも試みられた。しかし、水溶性エポキシ樹脂を用いて樹脂加工したカンバスは、堅さが不十分のためしわが寄りやすく、また寸法安定性および走行安定性が悪く、目ずれを起すため通気性も悪かつた。しかも、耐久性と耐熱性が劣るという欠点があつた。そこで、エマルジョン又は水溶液の形で用いることができ、しかもカンバスに適用したときに、カンバスの寸法安定性、走行安定性および耐摩耗性を十分に改善するような、樹脂の出現が望まれた。この発明は、このような要望に応じてなされたものである。

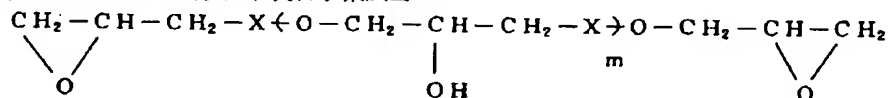
この発明者は、初めに、芳香環と水酸基とを含む未硬化のエポキシ樹脂に、多価イソシアネートを反応させ、次いでその反応生成物にさらにポリエーテルポリオールを反応させて、未硬化の変性エポキシ樹脂を作成したところ、これが水溶性であることを確認した。そこで、これに水とエポキシ樹脂用硬化剤とを加えて水溶液とし、この水溶液をドライヤーカンバスの樹脂加工に用いた。その結果、この変性エポキシ樹脂は、上記の要望を満たすに充分であることを見出した。この発明は、






4

•あり、 R_3 はポリエーテルポリオールから水酸基を除いた残基を表わしている。

上記一般式(I)中、 R_1 は、前述のように、芳香環含有の未硬化のエポキシ樹脂から水酸基を除いた残基であるが、そのエポキシ樹脂とは、例えばエピクロロヒドリンのようなハロゲン化エポキシサイドと、多価フェノール類とを反応させて得られる初期縮合物である。これには、ビスフェノールA型、ハロゲン化ビスフェノールA型、ビスフェノールF型等の、エポキシ樹脂の初期縮合物が含まれる。これらは、何れも未硬化のエポキシ樹脂である。これらのうちの代表的なものを式で表わすと、

ールF型等の、エポキシ樹脂の初期縮合物が含まれる。これらは、何れも未硬化のエポキシ樹脂である。これらのうちの代表的なものを式で表わすと、



---O---  , ---O---  $\text{---CH}_2\text{---}$  , ---O---  $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ 

メタンジイソシアネート、ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート、およびトリイソシアネートが含まれ、芳香族多価イソシアネートとしては、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、モノまたはジクロロフエニレン-2, 4-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフエニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフエニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メタフエニレンジイソシアネート、パラフエニレンジイソシアネート、ジフエニルエーテルジイソシアネート等のジイソシアネート、およびトリフエニルメタントリイソシアネート等のトリイソシアネートが含まれるが、これらに限定されるわけではない。これらのうち、特に好ましいものは、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフエニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフエニルメタン-4, 4'-ジイソシ

—OCONH—R₂—NHCOOR₃
で示される基が結合している。

上記一般式(I)中、 R_2 にあたる脂肪族または芳香族炭化水素残基とは、脂肪族または芳香族多価イソシアネートから、イソシアネート基を除いた残基である。ここにいう脂肪族多価イソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロブタンジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサ-2,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサ-2,6-ジイソシアネート、ジシクロヘキシ-

5

アネート、メタフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートである。これらの多価イソシアネートから導かれた炭化水素残基は、1つの未硬化のエポキシ樹脂から水酸基を除いた残基に対して、複数個が結合しているのが普通であるが、その複数個の基は、同一であっても異なつていてもよい。

上記の多価イソシアネートからイソシアネート基を除いた残基において、除かれたイソシアネート基は、一般式(I)における $-OCONH-$ または $-COONH-$ として、 R_1 または R_2 に結合しているものとする。

また上記一般式(I)中、 R_3 はポリエーテルポリオールから水酸基を除いた残基であるが、このポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状オキシド、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等の酸素含有複素環化合物の開環重合体、開環共重合体、グリコール等の多価アルコールの重縮合体、または多価アルコールとアセタールとの重縮合体が含まれるが、これらに限定されるわけではない。これらのポリエーテルポリオールとしては、分子量200ないし2000程度のものが知られているが、そのうち分子量が400ないし1000程度のものを中心にして、その前後を含む範囲内の適当な分子量のものが用いられる。分子量が余り大きなものは、好ましくない。

上記一般式(I)の基 R_3 において、水酸基を除いた残基とは、ポリエーテルポリオールに含まれる水酸基の一部または全部を除いた残基を意味するが、水酸基が除かれた位置には、何れも式 $R_1-OCONH-R_2-NHCOO-$ で示される基が結合しているものとする。

上記の一般式(I)で示される未硬化の変性エポキシ樹脂は、まず芳香環を含む未硬化のエポキシ樹脂に、その水酸基に対する反応当量の多価イソシアネートを反応させ、次いで得られた反応生成物にポリエーテルポリオールを反応させることにより製造される。ここにいう芳香環を含む未硬化のエポキシ樹脂、多価イソシアネートおよびポリエーテルポリオールとは、何れも上に説明したものである。上記の反応は、何れも密閉容器中で加温することにより行なうのが、普通である。反応は、中性附近で行なうことが望ましい。上記の反応に

6

において、多価イソシアネートのイソシアネート基は、未硬化のエポキシ樹脂との反応において、樹脂の水酸基の数に対応する数が消費され、残りのイソシアネート基が、ポリエーテルポリオールの水酸基と反応する。

上記のようにして得られる未硬化の変性エポキシ樹脂は、その中に含まれるポリエーテルポリオールの分子量と、未硬化のエポキシ樹脂に対するポリエーテルポリオールの結合割合とに応じて、水溶性のものまたは水に対してエマルジョンを形成して溶けるものになる。一般に、ポリエーテルポリオールの分子量が大きいほど、水に対して溶け易くなる。未硬化のエポキシ樹脂に対するポリエーテルポリオールの結合割合は、1対2ないし2対1程度が好ましい。未硬化の変性エポキシ樹脂の5~20%水溶液は、常温で1カ月以上安定である。

この発明方法における目的物たる未硬化の変性エポキシ樹脂は、水溶液またはエマルジョンとすることができるから、製紙用ドライヤーカンバスの樹脂加工に使用するのに好都合である。樹脂加工を実際に行なうには、未硬化の変性エポキシ樹脂と、理論量の硬化剤とをともに水に溶かして樹脂加工液を作り、これで処理する。硬化剤としては、例えば脂肪族ポリアミン、芳香族ジアミン、脂肪族ポリアミド等、通常エポキシ樹脂の硬化剤に用いられるものが、使用できる。こうして得られた樹脂加工液は、常温で10日以上安定であるが、例えば高温にさらされる際には、界面活性剤を添加して安定性を高めることができる。

上記樹脂加工液を用いて樹脂加工を施すには、例えばドライヤーカンバスまたはカンバス製造用の糸に、樹脂加工液を刷毛、ロール、スプレーまたは浸漬等により付着させ、予備乾燥した後、熱処理する。

上記樹脂加工液は、有機溶媒を用いていないから、作業環境を害するおそれがなく、また公害の原因になり難い。また、可使時間が長いので、使用し易い。さらに、上記樹脂加工液を用いて樹脂加工した製紙用ドライヤーカンバスは、適当の堅さを持ち、寸法安定性および走行安定性がよく、しかも耐久性、耐熱性、耐酸性、耐水性および可撓性がすぐれたものとなる。このように、この発明方法によつて得られた未硬化の変性エポキシ樹脂

7

脂および樹脂加工液は、数多くの利点を有する。

次に、この発明を実施例によりさらに詳細に説明し、あわせて試験例により、この発明の効果を明らかにする。

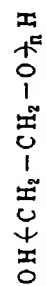
実施例 1

芳香環を含む未硬化のエポキシ樹脂（シエル社製、商標名エボン834、エポキシ当量230～270、平均分子量470）470部およびトリレンジイソシアネート（2,4-異性体80%、2,6-異性体20%）104.4部を密閉容器中 10

8

に入れ、攪拌しながら90℃で1時間反応させた。次いで、ポリエチレングリコール（分子量600）360部を加え、さらに反応を続けた。反応混合物の一部をとり、赤外線吸収スペクトルを測定して、イソシアネート基の吸収が認められなくなつたとき、反応を終了した。こうして、未硬化の変性エポキシ樹脂が得られた。

この場合の反応を化学式で表わすと、以下のようになる。

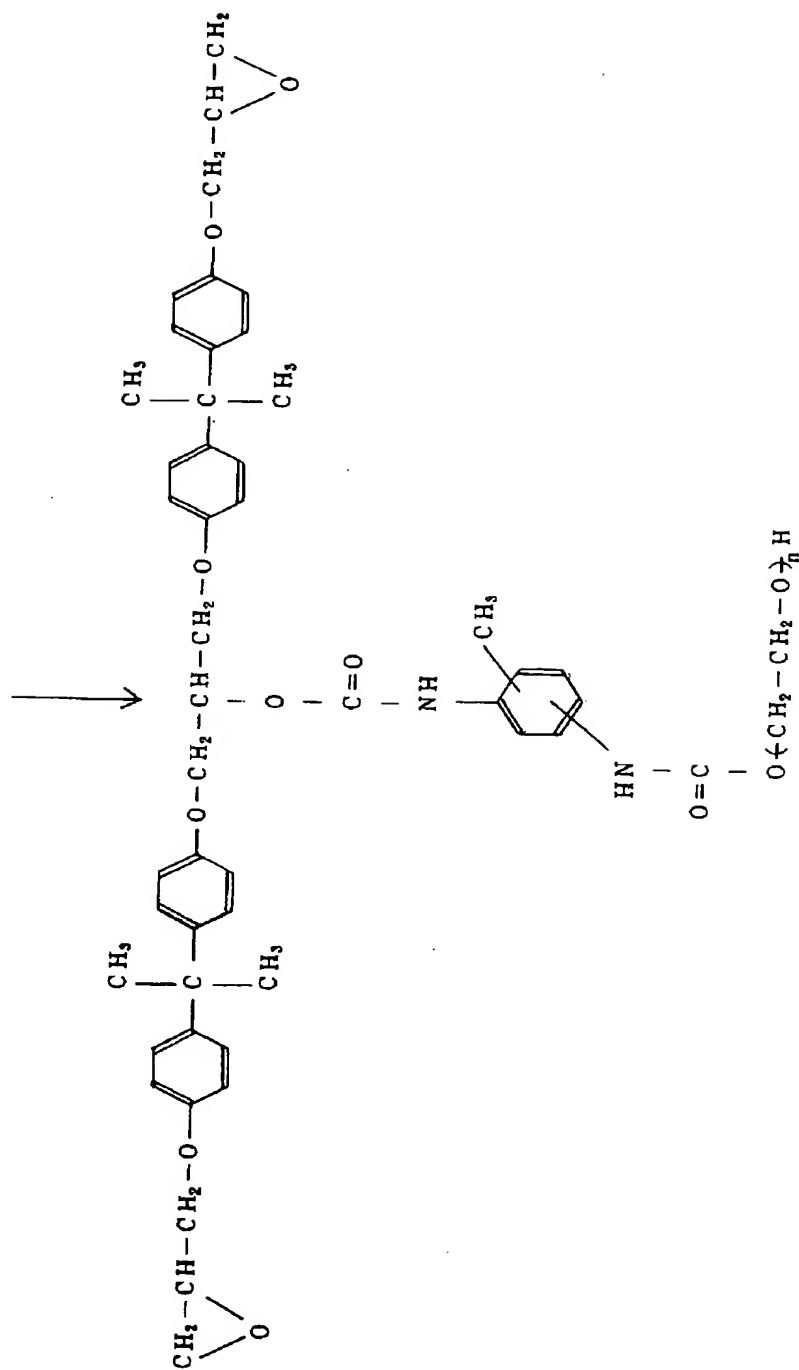


(6)

特公 昭 5 5 - 3 3 8 1 1

11

12



13

こうして得られた未硬化の変性エポキシ樹脂25部を水75部に溶解させると、薄い乳白色の溶液が得られた。

また、こうして得られた未硬化の変性エポキシ樹脂15部を、水85部に溶解させ、これにトリエチレンテトラミン0.6部を加えて樹脂加工液を作った。

この樹脂加工液に、カンバス用ナイロンマルチフィラメント糸を浸漬し、ピツクアップ率75%で絞り、100℃で10分間乾燥後、180℃で5分間熱処理した。その結果、樹脂付着率10%のドライヤーカンバス用に樹脂加工された糸が得られた。

この樹脂加工糸を用いて製織したドライヤーカンバスは、寸法安定性、走行安定性、耐久性等がすぐれていた。

実施例 2

芳香環を含む未硬化のエポキシ樹脂（シエル社製、商標名エボン1001、エポキシ当量450～500、平均分子量900）900部およびヘキサメチレンジイソシアネート336部を密閉容器中に入れ、攪拌しながら90℃で1時間反応させた。次いで、ポリエチレングリコール（分子量400）800部を加え、さらに反応を続けた。反応混合物の一部をとり、赤外線吸収スペクトルを測定して、イソシアネート基の吸収が認められなくなつたとき、反応を終了した。こうして、未硬化の変性エポキシ樹脂が得られた。この未硬化の変性エポキシ樹脂30部を水70部に溶解させると、無色透明の溶液が得られた。

上で得られた未硬化の変性エポキシ樹脂15部を、水85部に溶解させ、これにN-アミノエチルピペラジン0.65部を加えて樹脂加工液を作った。

14

この樹脂加工液に、ナイロンマルチフィラメント糸を製織してなる織物を浸漬し、ピツクアップ率120%で絞り、100℃で10分間乾燥後、180℃で5分間熱処理した。その結果、樹脂付着率15%のドライヤーカンバス用に樹脂加工された織物が得られた。

この織物を用いたドライヤーカンバスは、寸法安定性、走行安定性、耐久性等がすぐれていた。

試験例 1

ナイロンマルチフィラメント糸に、下記表中に記載した未硬化の樹脂を用いて樹脂加工を施し、原糸に対して10%の樹脂を付着させた。

エメリーペーパー（#180）を巻きつけた直径26mmのローラーに、一端を固定した樹脂加工糸をかけ、他端に20gの分銅を吊り下げて、ローラーを約150rpmの速度で回転させ、樹脂加工糸が切断されるまでの回転回数を測定した。この測定を20回くり返し、その平均値を計算して下表に示す結果を得た。

初 期 縮 合 物	回数
公知の水溶性エポキシ樹脂(注1)	197
公知のエマルジョン型エポキシ樹脂(注2)	187
本 発 明 (実 施 例 1 で 製 造 し た も の)	278

(注1)

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、分子量174、エポキシ当量87

(注2)

ビスフェノールA型、平均分子量380、エポキシ当量184～194

上記の結果から、この発明による樹脂加工液で処理した糸は、公知の加工液によるものに比較して、耐久性がすぐれていることがわかった。